

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-211220

(43)Date of publication of application : 15.08.1997

(51)Int.Cl.

G02B 5/22

(21)Application number : 08-013893

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.1996

(72)Inventor : SHOJI MASUHIRO
KATONO HIROKI
OGIWARA TAKEO
SAKAGAMI TERUO

(54) HEAT RAY ABSORBING COMPOSITE BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat ray absorbing composite body which has performance to cut or attenuate near-infrared rays or rays in a longer wavelength region with a high efficiency high in transmittance for visible rays, and capable of easily obtaining enough heat resistance and surface hardness.

SOLUTION: This composite body is a laminated body consisting of a base layer of a transparent material layer, an upper layer of a transparent material, and an intermediate layer formed between them. The intermediate layer contains a resin component and at least one kind of IR-absorbing component selected from the following (a) and (b). (a) Metal ion including bivalent copper ion, and (b) granular metal oxide comprising indium oxide and/or tin oxide. When a metal ion comprising a bivalent copper ion is included as the IR-absorbing component in the intermediate layer, a phosphate group-contg. compd. comprising phosphates or phosphonates is preferably included.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

2/3

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-211220

(43) 公開日 平成9年(1997) 8月15日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 2 B 5/22

識別記号

庁内整理番号

FI

G 0 2 B 5/22

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-13893

(22) 出願日 平成8年(1996) 1月30日

(71) 出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72) 発明者 庄司 益宏

福島県いわき市勿来町窪田片岸3-6

(72) 発明者 上遠野 浩樹

福島県いわき市錦町落合1-7

(72) 発明者 荻原 武男

福島県いわき市錦町中迎2-3-6

(72) 発明者 阪上 輝夫

福島県いわき市錦町中迎3-2-7

(74) 代理人 弁理士 大井 正彦

(54) 【発明の名称】 熱線吸収性複合体

(57) 【要約】

【課題】 近赤外線またはこれより長い波長域の光線を高い効率で遮断若しくは減衰させる性能を有し、しかも、可視光線の透過率が大きく、十分な耐熱性や表面硬度を容易に得ることができる熱線吸収性複合体を提供すること。

【解決手段】 透明性材料よりなる基層と透明性材料よりなる上層との間に、中間層が形成された積層体よりなり、前記中間層は、樹脂成分と、下記の(a)および(b)から選ばれる少なくとも1種の赤外線吸収成分とを含有してなる。

(a) 2価の銅イオンからなる金属イオン

(b) 酸化インジウムおよび/または酸化スズからなる粒子状金属酸化物

また、中間層に、赤外線吸収成分として2価の銅イオンからなる金属イオンが含有されるときには、リン酸エステル若しくはホスホン酸エステルよりなるリン酸基含有化合物が含有されていることが好ましい。

FP04-0121
-00W0-KK
04.11.16
SEARCH REPORT

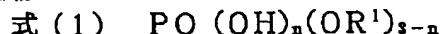
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明性材料よりなる基層と透明性材料よりなる上層との間に、中間層が形成された積層体よりなり、

前記中間層は、樹脂成分と、下記の (a) および (b) から選ばれる少なくとも 1 種の赤外線吸収成分とを含有してなることを特徴とする熱線吸収性複合体。

(a) 2 価の銅イオンからなる金属イオン

(b) 酸化インジウムおよび／または酸化スズからなる粒子状金属酸化物



〔但し、 R^1 は炭素数が 1～20 のアルキル基、または



〔但し、X は水素原子またはメチル基を示し、m は 0～5 の整数である。〕

を示し、n は 1 または 2 である。〕

【化 2】



〔但し、 R^2 および R^3 は、それぞれ炭素数が 1～20 のアルキル基

であり、 R^2 と R^3 とは、同じであっても、異なってもよい。〕

【請求項 4】 中間層には、赤外線吸収成分として 2 価の銅イオンよりなる金属イオンが樹脂成分 100 質量部に対して 0.1～10 質量部の割合で含有されていることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかーに記載の熱線吸収性複合体。

【請求項 5】 中間層には、赤外線吸収成分として酸化インジウムおよび／または酸化スズからなる粒子状金属酸化物が、樹脂成分 100 質量部に対して 0.01～5 質量部の割合で含有されていることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかーに記載の熱線吸収性複合体。

【請求項 6】 中間層を構成する樹脂成分が、ポリビニルブチラール、エチレン-酢酸ビニル共重合体またはその部分酸化物であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかーに記載の熱線吸収性複合体。

【請求項 7】 基層および／または上層がガラスにより構成されていることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかーに記載の熱線吸収性複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱線吸収性複合体に関し、更に詳しくは、近赤外線およびこれより長い波長の赤外線の透過率が小さく、従って熱線を遮断若しくは減衰させる性能を有し、しかも、可視光線の透過率が大きい熱線吸収性複合体に関する。

【0002】

【請求項 2】 中間層には、赤外線吸収成分として 2 価の銅イオンからなる金属イオンが含有されると共に、リン酸エステル若しくはホスホン酸エステルよりなるリン酸基含有化合物が含有されていることを特徴とする請求項 1 に記載の熱線吸収性複合体。

【請求項 3】 リン酸基含有化合物が、下記式 (1) で表されるリン酸エステル若しくは下記式 (2) で表されるホスホン酸エステルであることを特徴とする請求項 2 に記載の熱線吸収性複合体。

【化 1】

【従来の技術】近年、建築物、自動車、車両等の窓材として、熱線吸収能や熱線反射能を有するガラス材料やプラスチック材料が使用されている。従来、熱線吸収能や熱線反射能を有する透光性材料としては、メタクリル樹脂等の合成樹脂中に金属化合物が含有されてなるもの、例えばニッケル、コバルト若しくは銅の有機化合物および不飽和カルボン酸が添加されてなるもの（特開昭 48-5888 号公報参照）、2 価の銅イオンを含む有機化合物と、 $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ 結合を有する化合物とが含有されてなるもの（特開昭 55-142045 号公報参照）、ニッケルの有機化合物が含有されてなるもの（米国特許第 3,647,729 号明細書参照）、タングステンイオンを有する化合物と、リン酸エステルおよび／または亜リン酸エステルとが含有されてなるもの（特開平 3-215561 号公報参照）等が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の透光性材料においては、十分な熱線吸収能を得るためには、金属化合物を相当に高い割合で含有させる必要があり、そのため、可視光線の透過率が低下し、また、耐熱性や表面硬度が低下する、という問題がある。本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、近赤外線またはこれより長い波長の光線を高い効率で遮断若しくは減衰させる性能を有し、しかも、可視光線の透過率が大きく、十分な耐熱性や表面硬度を容易に得ることができる熱線吸収性複合体を提

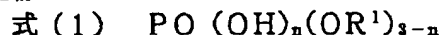
供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の熱線吸収性複合体は、透明性材料よりなる基層と透明性材料よりなる上層との間に、中間層が形成された積層体よりなり、前記中間層は、樹脂成分と、下記の(a)および(b)から選ばれる少なくとも1種の赤外線吸収成分とを含有してなることを特徴とする。

(a) 2価の銅イオンからなる金属イオン

(b) 酸化インジウムおよび/または酸化スズからなる粒子状金属酸化物



(但し、 R^1 は炭素数が1~20のアルキル基、または



(但し、Xは水素原子またはメチル基を示し、mは0~5の整数である。)

を示し、nは1または2である。)

【0007】



(但し、 R^2 および R^3 は、それぞれ炭素数が1~20のアルキル基

であり、 R^2 と R^3 とは、同じであっても、異なってもよい。)

【化4】

【0008】また、中間層に、赤外線吸収成分として2価の銅イオンよりなる金属イオンが含有される場合には、当該金属イオンの割合が、樹脂成分100質量部に対して0.1~10質量部であることが好ましい。

【0009】本発明の熱線吸収性複合体においては、中間層に、赤外線吸収成分として酸化インジウムおよび/または酸化スズからなる粒子状金属酸化物が含有される場合には、当該粒子状金属酸化物の割合が、樹脂成分100質量部に対して0.01~5質量部であることが好ましい。

【0010】また、本発明の熱線吸収性複合体においては、中間層を構成する樹脂成分が、ポリビニルブチラール、エチレン-酢酸ビニル共重合体またはその部分鹸化物であることが好ましい。更に、本発明の熱線吸収性複合体においては、基層および/または上層がガラスにより構成されていることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の熱線吸収性複合体は、透明性材料よりなる基層と透明性材料よりなる上層との間に、中間層が形成された積層体により構成されている。

【0012】〔上層および基層〕基層および上層を構成する材料としては、可視光線の透過性に優れたものであれば特に限定されるものではなく、熱線吸収性複合体の具体的な用途に応じて適宜選択されるが、硬度、耐熱性、

【0005】本発明の熱線吸収性複合体においては、中間層に、赤外線吸収成分として2価の銅イオンからなる金属イオンが含有される場合には、当該中間層にリン酸エステル若しくはホスホン酸エステルよりなるリン酸基含有化合物が含有されていることが好ましい。また、リン酸基含有化合物が、下記式(1)で表されるリン酸エステル若しくは下記式(2)で表されるホスホン酸エステルであることが好ましい。

【0006】

【化3】

耐薬品性、耐久性等の観点から、無機ガラス、有機ガラス、例えばポリカーボネート、アクリロニトリル-スチレン共重合体、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン、ポリエステル等のプラスチック材料を好適に用いることができる。基層および上層は、それぞれ同じ種類の材料で構成されていてもよく、また、互いに異なる材料で構成されていてもよい。また、基層および上層は、中間層と接しない外側表面が硬化処理されていてもよく、更に各々の外側表面の一方または両方に他の透明性材料よりなる層が積層されていてもよい。

【0013】〔中間層〕本発明の熱線吸収性複合体においては、上記の基層と上層との間に中間層が形成されている。この中間層は、樹脂成分と特定の赤外線吸収成分とが含有されてなるものである。

【0014】〔樹脂成分〕中間層を構成する樹脂成分としては、優れた透明性を有するものが用いられ、その具体例としては、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル系共重合体およびその部分鹸化物等を挙げることができる。これらの合成樹脂は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることもできる。これらの中では、前述の基層および上層を構成するガラスまたはプラスチック材料に対して高い接着性を有し、かつ、それ自

体が柔軟性を有し、温度依存性が小さい点で、ポリビニルブチラル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル系共重合体およびその部分鹸化物から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0015】〈赤外線吸収成分〉本発明においては、中間層に含有される赤外線吸収成分として、下記の(a)および(b)から選ばれる少なくとも1種のものが用いられる。

(a) 2価の銅イオンよりなる金属イオン(以下、「赤外線吸収成分a」ともいう。)

(b) 酸化インジウムおよび/または酸化スズよりなる粒子状金属酸化物(以下、「赤外線吸収成分b」ともいう。)

【0016】(1) 赤外線吸収成分a: 赤外線吸収成分aとして用いられる2価の銅イオンよりなる金属イオンは、適宜の銅化合物よりなる金属化合物から得られるものである。上記の銅化合物の具体例としては、硫酸銅、硝酸銅、塩化銅、酢酸銅、蟻酸銅、ステアリン酸銅、安息香酸銅、エチルアセト酢酸銅、ピロリン酸銅、ナフテン酸銅、クエン酸銅等の無水物または水和物が挙げられる。

【0017】また、金属イオンの一部として、2価の銅イオン以外の他の金属によるイオンを用いることができる。このような他の金属によるイオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、亜鉛イオン、鉄イオン、ニッケルイオン、クロムイオン、コバルトイオン、バナジウムイオン、マンガンイオン、ネオジムイオン、ガドリニウムイオン、ホロミウムイオン等が挙げられる。このように、金属イオンの一部として、2価の銅イオン以外の他の金属によるイオンを用いる場合には、全金属イオンにおける2価の銅イオンの占める割合が50質量%以上、特に、70質量%以上であることが好ましい。このような他の金属によるイオンを用いることにより、当該他の金属によるイオンに応じた光線吸収特性が得られる。

【0018】中間層に赤外線吸収成分aを含有させる場合には、当該赤外線吸収成分aの使用割合は、樹脂成分100質量部に対して0.1~10質量部、好ましくは0.1~5質量部である。この割合が0.1質量部未満の場合には、赤外線を十分に吸収する中間層が得られにくい。一方、この割合が10質量部を超える場合には、樹脂成分中に均一に分散させることが困難となる。

【0019】本発明においては、赤外線吸収成分として2価の銅イオンからなる金属イオンを用いる場合には、当該金属イオンの分散性を高めるために、中間層にリン酸エステル若しくはホスホン酸エステルからなるリン酸基含有化合物を共に含有させることが好ましい。本発明において、「リン酸基」とは、 $\text{PO}(\text{OH})_n-$ (nは1または2である。)で表される基をいう。このようなリン酸基含有化合物としては、上記式(1)で表される

リン酸エステル(以下、「特定のリン酸エステル」ともいう。)若しくは上記式(2)で表されるホスホン酸エステル(以下、「特定のホスホン酸エステル」ともいう。)を用いることが好ましい。

【0020】特定のリン酸エステルの具体例としては、モノメチルフォスフェート、ジメチルフォスフェート、モノエチルフォスフェート、ジエチルフォスフェート、モノイソプロピルフォスフェート、ジイソプロピルフォスフェート、モノn-ブチルフォスフェート、ジn-ブチルフォスフェート、モノブトキシエチルフォスフェート、ジブトキシエチルフォスフェート、モノ(2-エチルヘキシル)フォスフェート、ジ(2-エチルヘキシル)フォスフェート、モノn-デシルフォスフェート、ジn-デシルフォスフェート、モノイソデシルフォスフェート、ジイソデシルフォスフェート、モノオレイルフォスフェート、ジオレイルフォスフェート、モノイソステアリルフォスフェート、ジイソステアリルフォスフェート、モノフェニルフォスフェート、ジフェニルフォスフェート等が挙げられる。

【0021】また、特定のリン酸エステルとしては、上記式(1)で示されるように、置換基 R^1 として、エチレンオキシド基が結合したアクリロイル基(Xが水素原子の場合)またはメタクリロイル基(Xがメチル基の場合)よりなる重合性官能基が結合されたものを用いることができる。ここで、エチレンオキシド基の繰返し数mは0~5の整数である。このmの値が5を超えると、樹脂成分との相溶性が低いものとなるため、得られる中間層自体の透明性が低下して必要とされる波長の光線透過率が小さくなるため好ましくない。このような重合性官能基を有する特定のリン酸エステルの具体例としては、2-アクリロキシエチルアッシドフォスフェート、2-メタクリロキシエチルアッシドフォスフェート、ビス(2-メタクリロキシエチルアッシドフォスフェート)等が挙げられる。

【0022】また、特定のホスホン酸エステルの具体例としては、モノメチルメチルホスホネート、モノエチルエチルホスホネート、モノブチルブチルホスホネート、モノ(2-エチルヘキシル)2-エチルヘキシルホスホネート等が挙げられる。

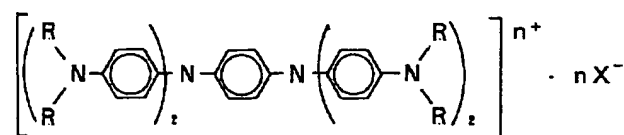
【0023】これらの中では、特定のリン酸エステルとして、上記式(1)における基 R^1 がブチル基であるモノ-n-ブチルフォスフェートおよびジ-n-ブチルフォスフェート、基 R^1 が2-エチルヘキシル基であるジ(2-エチルヘキシル)フォスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアッシドフォスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアッシドフォスフェートおよびビス(2-メタクリロイルオキシエチルアッシドフォスフェート)、また、特定のホスホン酸エステルとして、上記式(2)における基 R^2 および基 R^3 が、2-エチルヘキシル基であるモノ(2-エチルヘキシル)2

ーエチルヘキシルホスホネート等が、樹脂成分との相溶性に優れ、2価の銅イオンとの錯体形成力が大きく、赤外線吸収成分aの樹脂成分中への分散性を高めることができる点で、好ましい。

【0024】このようなリン酸基含有化合物は、2価の銅イオンよりなる金属イオン1モルに対して1~10モルとなる割合で用いられることが好ましく、これにより、2価の銅イオンよりなる金属イオンを樹脂成分中に十分に分散させることができる。

【0025】(2) 赤外線吸収成分b：赤外線吸収成分bは、酸化インジウムおよび酸化スズのいずれか一方または両方からなる粒子状金属酸化物（以下、「特定の粒子状金属酸化物」ともいう。）よりなるものである。特定の粒子状金属酸化物として、酸化インジウムを主成分とするものを用いる場合には、酸化インジウムにおけるインジウム原子の一部がスズ原子で置換され、さらに酸素欠陥が導入されて酸化インジウム中のキャリア電子密度が増大された、酸化インジウムと酸化スズとの複合酸化物（以下、「ITO」(Indium Tin Oxide)ともいう。）であることが好ましい。また、特定の粒子状金属酸化物として酸化スズを主成分とするものを用いる場合には、スズ酸化物におけるスズ原子の一部がアンチモン原子で置換され、さらに酸素欠陥が導入されて酸化スズ中のキャリア電子密度が増大された、酸化スズと酸化アンチモンとの複合酸化物（以下、「ATO」(Antimony Tin Oxide)ともいう。）であることが好ましい。

【0026】上記のITOまたはATOは、酸化インジウム単体または酸化スズ単体に比較して、いずれも、近赤外領域の光線の反射が一層低波長側の領域から生じるようになるため、1200nmより長い波長域の光線の式(3)



【0032】【上記式(3)において、Rは水素原子または炭素数が1~12のアルキル基、Xは、 SbF_6^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 BF_6^- 、 NO_3^- またはハロゲン原子を示し、nは1または2である。】

【0033】このようなフェニレンジアミン誘導体は、可視光線域の光線透過性を損なうことなく波長760~1500nmの赤外線を効率よく吸収することができる特徴を有している。

【0034】このフェニレンジアミン誘導体の具体例としては、N, N, N', N' -テトラキス(p-ジ-n-ブチルアミノフェニル)-p-ベンゾキノーンビス(イモニウムの過塩素酸塩)、N, N, N', N' -テトラキス(p-ジエチルアミノフェニル)-p-ベンゾ

透過率が一層低下したものとなると思われる。

【0027】このような特定の粒子状金属酸化物としては、特に最大粒径が0.1μm以下であり、粒径分布が0.001~0.05μmの範囲内にある超微粒子状粉末が好ましい。特定の粒子状金属酸化物の最大粒径が0.1μmを超える場合には、中間層自体の可視光線域の光線透過率が低下し、優れた透明性を有する熱線吸収性複合体を得ることができない。一方、特定の粒子状金属酸化物の粒径が0.001μm未満のものを含有する場合には、微粒子が凝集しやすくなり、当該粒子状金属酸化物を樹脂成分中に均一に分散させることが困難になり、また、粒子状金属酸化物自体の製造も非常に困難である。

【0028】中間層に赤外線吸収成分bを含有させる場合には、赤外線吸収成分bの使用割合は、樹脂成分100質量部に対して0.01~5質量部、特に、0.05~5質量部であることが好ましい。

【0029】本発明においては、上記の赤外線吸収成分aおよび赤外線吸収成分bが、それぞれ単独で用いられてもよく、また、両者を組み合わせて用いられてもよい。赤外線吸収成分aおよび赤外線吸収成分bの両方を用いる場合には、これらの使用割合は、それぞれ上述の範囲内であればよい。このように赤外線吸収成分aおよび赤外線吸収成分bの両方を用いることにより、各々による赤外線吸収特性を有効に利用することができる。

【0030】(3) 赤外線吸収成分c：本発明においては、上記の赤外線吸収成分aまたは赤外線吸収成分bと共に、下記式(3)で表されるフェニレンジアミン誘導体よりなる赤外線吸収成分cを併用することができる。

【0031】

【化5】

キノーンビス(イモニウムのヘキサフルオロアンチモン酸塩)、N, N, N', N' -テトラキス(p-ジ-n-ヘキシルアミノフェニル)-p-ベンゾキノーンビス(イモニウムのフッ化ホウ素酸塩)、N, N, N', N' -テトラキス(p-ジ-イソプロピルアミノフェニル)-p-ベンゾキノーンビス(イモニウムの硝酸塩)、N, N, N', N' -テトラキス(p-ジ-n-オクチルアミノフェニル)-p-ベンゾキノーンビス(イモニウムのヘキサフルオロアンチモン酸塩)、N, N, N', N' -テトラキス(p-ジエチルアミノフェニル)-p-ベンゾキノーンビス(イモニウムの臭素塩)、N, N, N', N' -テトラキス(p-ジ-n-ブチルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミニウム

の過塩素酸塩、N, N, N', N' -テトラキス (p-ジメチルアミノフェニル) -p-フェニレンジアミニウムの塩素塩、N, N, N', N' -テトラキス (p-ジ-n-ドデシルアミノフェニル) -p-フェニレンジアミニウムのヘキサフルオロアンチモン酸塩、N, N, N', N' -テトラキス (p-ジエチルアミノフェニル) -p-フェニレンジアミニウムのフッ化ホウ素酸塩、N, N, N', N' -テトラキス (p-ジ-n-ブチルアミノフェニル) -p-フェニレンジアミニウムのフッ素塩、N, N, N', N' -テトラキス (p-ジエチルアミノフェニル) -p-フェニレンジアミニウムの過塩素酸塩等が挙げられる。

【0035】このような赤外線吸収成分 c の使用割合は、樹脂成分 100 質量部に対して 0.01~1 質量部、特に、0.01~0.7 質量部であることが好ましい。この割合が 0.01 質量部未満の場合には、当該赤外線吸収成分 c を添加することによる赤外線の吸収性を向上させる効果が十分に得られず、一方、この割合が 1 質量部を超える場合には、中間層の可視光線領域における光線透過率が低下し、好ましくない。

【0036】〈その他の成分〉本発明においては、中間層には、これを構成する樹脂成分と相溶性を有する種々の可塑剤を含有させることができ、これにより、赤外線吸収成分として用いられる金属イオンの樹脂成分中への溶解性を高めることができる。このような可塑剤の具体例としては、リン酸トリクレジル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル系可塑剤、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸系可塑剤、ジブチルセバケート、ブチルリシノレート、メチルアセチルリシノレート、ブチルサクシネート等の脂肪酸系可塑剤、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジブチレート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート、ポリエチレングリコール等のグリコール系可塑剤等が挙げられる。

【0037】さらに、中間層には、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系またはサリチル酸系の紫外線吸収剤、その他の抗酸化剤、安定剤等を含有させることができる。また、前述のリン酸基含有化合物として、重合性官能基を有するリン酸エステルを用いるときには、重合開始剤として有機過酸化物や光重合開始剤を含有させることもできる。特に、有機過酸化物としては、基層または上層と中間層とを積層する際の温度条件において重合が開始するような半減期温度が比較的高いものを選択するのが好ましい。

【0038】以上のように、中間層は、樹脂成分中に赤外線吸収成分および必要に応じて用いられるその他の成分を含有してなるものであるが、このような中間層を基層および上層との間に形成して複合体を得るためには、例えば以下の方法を用いることができる。但し、中間層を形成して複合体を得る方法は、これに限定されるもの

ではない。

【0039】樹脂成分と、赤外線吸収成分と、必要に応じて用いられるその他の成分とを混合することにより、中間層形成材料を調製し、この中間層形成材料をフィルム状またはシート状に成形することにより、中間層用成形体を製造する。この中間層用成形体を、予め用意された基層用成形体と上層用成形体との間に配置して接着させる。

【0040】以上において、各成分を混合して中間層形成材料を調製する手段としては、ヘンシェルミキサー等の混合機により混合する手段、ロール混練機、或いは混練押出機等により混練混合する手段を用いることができる。また、各成分を適宜の有機溶剤に分散させ、この分散液から有機溶剤を除去する手段を用いることができる。また、中間層用成形体を製造する手段としては、熱可塑性樹脂の成形加工法である溶融押出成形法、カレンダー成形法、プレス成形法などを用いることができる。中間層用成形体と、基層用成形体および上層用成形体とを接着させる手段としては、プレス法、マルチロール法、減圧法などの加圧または減圧により接着する手段、オートクレーブ等を用いて加熱することにより接着させる手段またはこれらの組み合わせによる手段を用いることができる。そして、樹脂成分として、ポリビニルブチラール、エチレン-酢酸ビニル共重合体またはその部分酸化物を用いることにより、中間層と基層および上層とが十分な強度で接着された赤外線吸収性複合体が得られる。

【0041】このようにして形成される中間層は、その厚みが 0.1~10 mm、特に、0.3~5 mm であることが好ましい。中間層の厚みが 0.1 mm 未満の場合には、赤外線吸収性が高い中間層を得ることが困難となっており、得られる複合体の熱線吸収性が不十分なものとなる。一方、中間層の厚みが 10 mm を超える場合には、可視光線の透過率が高い中間層を得ることが困難となっており、得られる複合体の透明性が低いものとなる。ことがある。

【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下において、「部」は「質量部」を意味する。

【0043】【実施例 1】ポリビニルブチラール樹脂「エスレックス B MB-1」（積水化学（株）製）70 部と、ATO 超微粒子粉体（住友セメント（株）製）0.1 部と、可塑剤トリクレジルホスファイト 10 部とを、ロール表面の温度が 150℃ となるよう加熱された混練ロールにより十分に混練混合し、中間層形成材料を調製した。この中間層形成材料をテフロン製の一對のプレス板に挟み、加圧面の温度が 150℃ となるよう加熱されたプレス機により、加圧力 0.1 MPa の条件でプレスすることにより、厚みが 1 mm のシート状の中間層

用成形体を得た。この中間層用成形体を厚みが1mmの2枚のスライドガラスの間に挟み、加圧面の温度が130℃となるよう加熱されたプレス機により、加圧力0.1MPaの条件でプレスすることにより、それぞれガラスよりなる基層および上層の間に、中間層が形成された積層体よりなる本発明の熱線吸収性複合体を製造した。この熱線吸収性複合体における中間層の厚みは0.7mmであった。得られた熱線吸収性複合体の可視光線領域および赤外線領域における分光光線透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0044】〔実施例2〕無水酢酸銅2.8部と、ジ-2-エチルヘキシルフォスフェート100部とを60℃で加熱混合することにより、ジ-2-エチルヘキシルフォスフェート中に酢酸銅を十分に分散させ、次いで、この混合物10部に、ポリビニルブチラル樹脂「エスレックスB MB-1」20部と、メチルエチルケトン80部とを添加して攪拌混合することにより、2価の銅イオンとリン酸基含有化合物とポリビニルブチラル樹脂とを含有してなる分散液を得た。この分散液において、ポリビニルブチラル樹脂100質量部に対する2価の銅イオンの割合は3.8質量部である。この分散液をテフロン製平底容器に流延し、60℃で減圧処理することにより、溶剤を除去して中間層形成材料を調製した。この中間層形成材料を用いて、実施例1と同様にして厚みが1mmのシート状の中間層用成形体を得、本発明の熱線吸収性複合体を製造した。この熱線吸収性複合体における中間層の厚みは0.4mmであった。得られた熱線吸収性複合体の可視光線領域および赤外線領域における分光光線透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0045】〔実施例3〕ポリビニルブチラル樹脂20部の代わりに、酢酸ビニル-エチレン共重合体「スミテートRB-11」（住友化学製）20部を用い、メチルエチルケトン80部の代わりに、トルエンとメチルエチルケトンとを質量比で1:1の割合で混合した混合有機溶剤を用いたこと以外は、実施例2と同様にして熱線吸収性複合体を製造した。この熱線吸収性複合体における中間層の厚みは0.4mmであった。得られた熱線吸収性複合体の可視光線領域および赤外線領域における分光光線透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0046】〔実施例4〕ジ-2-エチルヘキシルフォスフェート100部の代わりに、モノ（2-エチルヘキシル）2-エチルヘキシルフォスホネート100部を用いたこと以外は、実施例2と同様にして熱線吸収性複合体を得た。この熱線吸収性複合体における中間層の厚みは0.5mmであった。得られた熱線吸収性複合体の可視光線領域および赤外線領域における分光光線透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0047】〔実施例5〕無水安息香酸銅14.5部と、2-メタクリロイルオキシエチル-アジドフォスフェートおよびビス（2-メタクリロイルオキシエチル

-アジドフォスフェート）が質量比で1:1の割合で混合された混合物14.7部と、メチルエチルケトン85.3部とを混合して反応させ、これを一晩静置して副生成物を除去した。次いで、得られた混合液40部と、ポリビニルブチラル樹脂「エスレックスB MB-1」20部と、メチルエチルケトン40部とを混合して、ポリビニルブチラル樹脂と2価の銅イオンとリン酸基含有化合物とを含有してなる分散液を調製した。この分散液において、ポリビニルブチラル樹脂100質量部に対する2価の銅イオンの割合は6.0質量部である。この分散液を用いて実施例2と同様にして熱線吸収性複合体を製造した。この熱線吸収性複合体における中間層の厚みは0.4mmであった。得られた熱線吸収性複合体の可視光線領域および赤外線領域における分光光線透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0048】〔実施例6〕モノ（2-エチルヘキシル）2-エチルヘキシルフォスホネート100部に無水安息香酸銅30部を溶解してなる溶液20部と、ATO超微粒子粉体（住友セメント製）0.1部と、ポリビニルブチラル樹脂「エスレックスB MB-1」70部とを用いて、実施例1と同様にして中間層形成材料を調製した。この中間層形成材料において、ポリビニルブチラル樹脂100部に対する2価の銅イオンの割合は1.4質量部である。この中間層形成材料を用いて実施例1と同様にして熱線吸収性複合体を製造した。この熱線吸収性複合体における中間層の厚みは1.0mmであった。得られた熱線吸収性複合体の可視光線領域および赤外線領域における分光光線透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0049】〔実施例7〕ATO超微粒子粉体0.1部の代わりに、ITO超微粒子粉体（三菱マテリアル製）0.1部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして熱線吸収性複合体を製造した。この熱線吸収性複合体における中間層の厚みは0.7mmであった。得られた熱線吸収性複合体の可視光線領域および赤外線領域における分光光線透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0050】〔実施例8〕モノ（2-エチルヘキシル）2-エチルヘキシルフォスホネート100部の代わりに、ジ-2-エチルヘキシルフォスフェート100部を用いたこと以外は、実施例6と同様にして熱線吸収性複合体を製造した。この熱線吸収性複合体における中間層の厚みは0.4mmであった。得られた熱線吸収性複合体の可視光線領域および赤外線領域における分光光線透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0051】〔実施例9〕実施例3と同様にして中間層用成形体を製造し、この中間層用成形体を厚み1mmの2枚のポリカーボネート板の間に挟み、加圧面の温度が90℃となるよう加熱されたプレス機により、加圧力0.1MPaの条件でプレスすることにより、それぞれポリカーボネートよりなる基層および上層の間に、中間

層が形成された積層体よりなる熱線吸収性複合体を製造した。この熱線吸収性複合体における中間層の厚みは 0.4 mm であった。得られた熱線吸収性複合体の可視光線領域および赤外線領域における分光光線透過率を測定した。結果を表 1 に示す。

【0052】〔実施例 10〕ポリビニルブチラル樹脂「エスレックス B MB-1」70 部と、ATO 超微粒子粉体 0.1 部と、フェニレンジアミン系色素「IRG-022」（日本化薬（株）製）0.01 部と、可塑剤トリクレジルホスファイト 10 部とを、ロール表面の温度が 120℃ となるよう加熱された混練ロールにより十

分に混練混合し、中間層形成材料を調製した。この中間層形成材料を用い、プレス機の加圧面の温度を 120℃ に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして中間層用成形体を得た。この中間層用成形体を用い、実施例 1 と同様にして熱線吸収性複合体を製造した。この熱線吸収性複合体における中間層の厚みは 0.7 mm であった。得られた熱線吸収性複合体の可視光線領域および赤外線領域における分光光線透過率を測定した。結果を表 1 に示す。

【0053】

【表 1】

波長(nm)	光 線 透 過 率 (%)								
	400	500	600	700	800	1000	1200	1500	2000
実施例 1	65	71	69	65	60	53	40	30	25
実施例 2	82	83	73	43	32	45	57	75	81
実施例 3	81	85	74	46	30	42	54	78	83
実施例 4	81	83	64	41	36	50	60	73	79
実施例 5	62	78	70	25	17	31	57	70	73
実施例 6	57	65	53	41	15	13	25	21	17
実施例 7	70	75	75	67	45	33	13	10	10
実施例 8	53	67	59	53	13	20	29	21	17
実施例 9	76	83	72	44	29	41	52	73	78
実施例 10	63	78	72	61	48	8	18	10	2

【0054】表 1 から明らかなように、2 価の銅イオンが含有された中間層を有する実施例 2～5 および実施例 9 に係る熱線吸収性複合体は、波長 700～1000 nm における光線透過率が低いものであり、また、ATO 微粒子または ITO 微粒子が含有された中間層を有する実施例 1、実施例 7 および実施例 10 に係る熱線吸収性複合体は、波長 1200 nm 以上の領域における光線透過率が低いものであり、更に、2 価の銅イオンおよび ATO 微粒子が含有された実施例 6 および実施例 8 に係る熱線吸収性複合体は、波長 700 nm 以上の領域における光線透過率が低いものであることが確認された。

【0055】

【発明の効果】本発明の熱線吸収性複合体は、透明性材

料よりなる基層と透明性材料よりなる上層との間に、特定の赤外線吸収成分が含有されてなる中間層が形成されているため、近赤外線またはこれより長い波長域の光線を高い効率で遮断若しくは減衰させる性能を有し、しかも、可視光線の透過率が大きいものである。また、基層および上層を構成する材料を選択することにより、十分な耐熱性や表面硬度を容易に得ることができる。また、樹脂成分として接着性を有する特定の合成樹脂を用いることにより、当該中間層を、基層と上層との接着層として利用することができる。従って、本発明の熱線吸収性複合体は、熱線の照射を防止することが要求される用途への適用に有用であり、例えば、建築物、自動車、車両等の窓材として好適に用いることができる。